

氏 名	林 久 夫
	はやし ひさ お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 500 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Small-Angle X-Ray Scattering Studies on Polymer Chain Conformations in Concentrated Solutions and Bulk (X線小角散乱による高分子濃厚溶液および非晶固体中における分子鎖形態の研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 中 島 章 夫	教 授 河 合 弘 廸	教 授 西 島 安 則
--------	----------------------	-------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はX線小角散乱法によって高分子濃厚溶液および非晶固体中での高分子鎖の形態および寸法を評価する方法を確立し、測定結果について考察を加えたものをまとめたもので、緒論と5章よりなりたっている。

緒論では溶液中ならびに溶媒を含まない非晶高分子中での分子の形態および寸法に関するこれまでの研究を概説し、濃厚溶液や無溶媒非晶高分子中での分子鎖の形態については諸説があり、この解明が高分子の非晶構造を理解するための重要な鍵であること、またこの解明のために tagged polymer を用いるX線小角散乱法が有力な手法であることを指摘している。

第1章はクラトキーマメラにより高分子溶液のX線小角散乱を測定する方法について試行を重ね、精密測定の見出し、ポリスチレンのメチルエチルケトン溶液について得られた結果を示したもので、高分子の分子量、慣性半径、第2ビリアル係数、断面の慣性半径、持続長、断面の半径などの諸量が求められた。これら諸量のうちのいくつかは他の方法からも求めることができ、両者の数値がよい一致を示すことが比較によって示された。

第2章は濃厚溶液および無溶媒非晶高分子中での鎖の寸法を、無秩序に重原子をつけた高分子、すなわち無秩序 tagged polymer によって決定する方法について理論的な検討を加えたものである。tagged polymer による過剰散乱は tagged polymer と untagged polymer の混合物の溶液からの散乱から tagged polymer 溶液からの散乱を差引くことによって求められるが、このようにして求められる過剰散乱には散乱振巾の交叉項が含まれる。理論的検討により、tagged polymer と untagged polymer の散乱単位の散乱強度の差が充分大きく、かつ tagged polymer 中の tag の数があまり小さくないときに、この項が無視できることが明らかにされ、実験にはこのような条件が選ばれた。

第3章では tagged polymer 法によってポリスチレンの非晶固体中での鎖の寸法と形態が検討された。tagged polymer としては無秩序にヨウ素化したポリスチレンが用いられ、ヨウ素化度と tagged polymer

の濃度の関数として鎖の寸法が測定され、この二つの変数の 0 への外挿値からポリスチレンの鎖の寸法が求められた。得られたポリスチレン (分子量 110,000) の慣性半径は $91 \pm 5 \text{ \AA}$ であり、この数値はポリスチレンの非摂動鎖の慣性半径と誤差の範囲で一致している。また、散乱強度曲線の形から、鎖の形態はランダムコイル形であることが明らかにされた。

第 4 章はヨウ素化ポリスチレンを tagged polymer として、トルエン (良溶媒) 中でのポリスチレンの鎖の寸法を高分子濃度の関数として測定したもので、鎖の慣性半径は高分子濃度の上昇とともに最初急激に減少し、次いで約 5 % の濃度からは徐々に減少し、溶媒を含まないポリスチレンで非摂動鎖の慣性半径になることが明らかにされた。この実験の結果は理論的な予測と比較され、低濃度域での理論は実験結果と一致するが、高濃度域に関する理論は実験結果を満足に説明しえないことが指摘された。また、高濃度溶液中での鎖の形態はランダムコイル形であることが示された。

第 5 章では前章同様に tagged polymer としてヨウ素化ポリスチレンを用い、④溶媒中でのポリスチレンの鎖の寸法の高分子濃度依存性が検討された。用いた④溶媒はトランス-デカリンで測定温度は 21.2°C である。測定結果によれば、高分子の全濃度域で鎖の慣性半径は濃度に無関係に一定で、その数値は非摂動鎖のそれに等しい。また、第 2 ビリアル係数は濃度に無関係に 0 に等しいことが指摘された。

論文審査の結果の要旨

希薄溶液中や結晶中での高分子鎖の形態、寸法についてはすでに多くの研究成果が知られているが、濃厚溶液中や非晶固体中での鎖の形態、寸法についてはほとんど知られていない。本論文は tagged polymer を用いる X 線小角散乱法によって、良溶媒および④溶媒中での高分子鎖の形態、寸法を高分子の全濃度域について検討した結果をまとめたもので、被検高分子としてはポリスチレン、tagged polymer としては無秩序にヨウ素化したポリスチレンが用いられた。得られた注目すべき成果は以下のごとくである。

1. 従来、線状高分子鎖の両末端に重原子をつけたものを tagged polymer として測定が行われていたが、この方法では分子全体の形態が求まらず、また散乱のコントラストが小さいため大きい誤差があるなどの欠点があったが、著者は分子鎖に沿って無秩序に重原子をつけた tagged polymer を開発し、X 線小角散乱から分子鎖の形態、寸法を求める方法について理論的検討を行ない、十分のコントラストをもって分子鎖の形態に関する種々の情報を得ることに成功し、非晶固体中、良溶媒の濃厚溶液系、④溶媒の濃厚溶液系について測定を行なった。

2. 非晶固体中の分子鎖形態については種々のモデルが提唱されているが、著者は非晶固体中での分子鎖の寸法は非摂動鎖のそれに等しく、かつ、鎖はたがいに侵入し合うことのできるランダムコイル形であるという注目すべき結果を得、非晶固体の巨視的性質を分子論的に説明するための基礎を提供した。

3. 良溶媒としてトルエンを用いて分子鎖の慣性半径が高分子濃度の関数として測定され、鎖の寸法は低濃度域で急激に、高濃度域ではゆるやかに濃度上昇とともに減小し、純高分子系では非摂動鎖の慣性半径の値になることが明らかにされた。良溶媒系での慣性半径の濃度依存性については、いくつかの理論的予測が行われているが、本研究によって理論の妥当性が論議できるようになった。

4. ④溶媒としてトランス-デリカン (21.2°C) を用いた実験から、分子鎖の慣性半径が濃度に無関係

に非摂動鎖のそれに等しいことが明らかにされた。⑩溶媒系での鎖の寸法の濃度依存性については、理論的研究はほとんどなく、本研究の結果は今後の理論的研究に有用な資料を提供するものと期待される。

以上を要約するに、本論文はX線小角散乱法の高分子溶液への適用について種々の難点を克服し、精密測定の方法を確立するとともに、著者によって開発された無秩序に重原子をつけた高分子を用いる方法によって、従来ほとんど解明されていなかった濃厚溶液および非晶固体中での高分子鎖の形態、寸法について注目すべき成果を収めたもので学術上はもとより実際上にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。